Ueber das

β-Methyl-Pyridylketon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Kiby
aus Karlsruhe
Assistent am chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1890.

Ueber das

β-Methyl-Pyridylketon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Kiby
aus Karlsruhe
Assistent am chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1890.

Referent: Dr. Töhl.

Seinem väterlichen Freunde

Herrn Apotheker Felder

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. P. Friedländer, meinen innigsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und die werthvollen Rathschläge, welche sie mir im Laufe meiner Arbeit und meiner Studienzeit ertheilten.

Das Studium des Pyridins und des Chinolins hat die Chemiker in den letzten Jahren in steigendem Grade beschäftigt. Man versuchte einerseits, vom Pyridin ausgehend, alle diejenigen Verbindungen darzustellen, die man vom Benzol kannte, um die Beziehungen dieser beiden Hauptglieder wichtiger Reihen festzustellen, andererseits waren es die Ergebnisse verschiedener Alcaloidsynthesen, die ein eingehenderes Studium der Pyridinderivate näher legten. Und hiebei traten noch andere Ziele auf für die eben gewissermassen im Dienst der Medicin arbeitende Chemie. Man ist in der Farbentechnik soweit gekommen, dass man von chromophoren Gruppen spricht, die, in einen farblosen Kohlenwasserstoff eingeführt, Muttersubstanzen von Farbstoffen, Chromogene, erzeugen, die sogleich zu Farbstoffen werden, wenn eine salzbildende Gruppe eintritt, die dem Körper entweder einen ausgesprochen sauren oder basischen Charakter verleihen. Sollte es für die therapeutische Chemie nicht möglich sein, speciell durch das Studium der Alcaloide, oder was in vielen Fällen damit gleichbedeutend, der Pyridin und Chinolinderivate, zur Kenntniss von Gruppen zu gelangen, die entweder für sich ganz specielle physiologische Wirkungen haben oder durch ihre Einführung in einen indifferenten Körper solche in demselben hervorrufen? Bis jetzt spielte der

Zufall eine grosse Rolle, wenn einem der täglich neu dargestellten Körper eine therapeutisch verwerthbare Wirkung zukommt. Man erinnere sich blos an die beiden Concurrenten der fieberwidrigen Arzneimittel, das Antipyrin und Antifebrin. Der Versuch, ein dem Antifebrin analoges Salicylsäureanilid darzustellen, gelang; aber die Voraussetzung, dass man dadurch ein antifebriler wirkendes Arzneimittel erhalten werde, da die Salicylsäure für sich antipyretisch wirkt, erfüllte sich nicht: das Product wirkte schwächer wie Antifebrin. Ebenso erging es damals, als man dem nach der Erkenntniss der anästhesirenden Wirkung des Chloroforms dargestellten Chloralhydrat seine Wirkung voraussagte: die Wirkung beruhte aber nicht auf dem durch die alcalische Reaction der Blutflüssigkeit ausgeschiedenen Chloroform, sondern war dem Chloralhydrat als solchem eigenthümlich. Allerdings hat ja die Chemie so ungeheuer viel noch da zu thun, wo sie in der Physiologie des pflanzlichen und thierischen Organismus als Erklärerin auftreten soll.

Man hat allerdings in der Phenose und Formose hauptsächlich Körper dargestellt, die einiges Licht werfen in die sonst so dunkle Thätigkeit innerhalb des Pflanzenkörpers.

Aus Formaldehyd, der an sich in allen chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen vorkommen soll[1]), kann durch Polymerisation mittelst Kalkmilch[2]) Formose erhalten werden, ein zu den Glycosen gehöriger Körper. Ebendahin gehört auch die Phenose, erhalten aus dem Additionsproduct des Benzols mit unterchloriger Säure,

[1]) B. (der Deutsch. Chem. Ges.) XIV. 2147. [2]) Journ. für pr. Ch. (2) 33, 321.

$C_6H_6\overset{Cl_3}{(OH)_3}$, durch Behandeln mit Natriumcarbonat. Der entstehende Körper, die Phenose $C_6H_6(OH)_6 = C_6H_{12}O_6$, zu den Glycosen gehörig, reducirt alcalische Kupferlösung, gährt aber nicht. Wenn es nun auch von Interesse wäre, zu wissen, ob diese beiden künstlich dargestellten Glycosen die ihnen charakteristische Reaction mit Phenylhydrazin geben[1]), so gewinnt doch schon aus der Thatsache der Glycosazonbildung die Annahme, dass der Formaldehyd ein Zwischenproduct sei, aus dem die pflanzliche Thätigkeit Kohlehydrate aufbaut.

Hieran anschliessend ist es vielleicht nicht unangebracht, in kurzen Zügen einen Ueberblick zu geben, was auf einem Theil dieses Gebietes, in der Synthese der Pflanzenalcaloide, in den letzten Jahren gearbeitet worden ist.

Eine der schönsten Arbeiten in dieser Richtung liegt in der künstlichen Darstellung des im Conium maculatum natürlich vorkommenden Alcaloides Coniïn von Ladenburg[2]) vor.

Die Eigenthümlichkeit der Alcaloide, die ihnen auch ihren Namen gab, mit Säuren wohlcharakterisirte Salze zu bilden, wie sie auch gewöhnlich als solche in den Pflanzen enthalten sind, deren wirksames Princip sie darstellen, hat schon zu vielen Vermuthungen Anlass gegeben.

Am meisten neigte man zu der Ansicht, sie als Chinolin- und Pyridinderivate aufzufassen, wofür auch ihr ausnahmsloser Stickstoffgehalt spricht. Mit Ausnahme von dreien, worunter das Coniïn, sind sie alle sauerstoffhaltig und fest. König im Jahre 1880 ging

[1]) B. 17, 179. [2]) B. XIX. 2573.

sogar soweit, den immer mehr Anklang findenden Satz aufzustellen: Als Alcaloide sind blos diejenigen in den Pflanzen vorkommenden Basen zu verstehen, die Pyridinabkömmlinge sind. Thatsache ist, dass bei fast allen einschlagenden Arbeiten bis jetzt in allen Alcaloiden Pyridin oder Chinolin gefunden wurde.

So stellt das natürlich vorkommende Coniin eine bei 167° siedende Flüssigkeit dar der procentischen Zusammensetzung $C_8 H_{17} N$, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Picolinsäure liefert, also eine Alkylirung in der α-Stellung enthält.

Ladenburg stellte sich das zu seiner Synthese benöthigte α-Allylpyridin dar, indem er α-Picolin mit Paraldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhitzte: denn, nachdem man Isomere des Coniins in den α-Propylpiperidinen dargestellt hatte, die demselben auch sonst sehr ähnlich sind, lag der Gedanke nahe, das Coniin als α-Propylpiperidin aufzufassen.

Sein α-Allylpyridin reducirte nun Ladenburg in siedend alcoholischer Lösung mit metallischem Natrium und erhielt bei nahezu quantitativer Reaction aus der Zersetzung des Chlorhydrates mit Kaliumhydroxyd die reine bei 166°—167° siedende Base, die jedenfalls mit Coniin chemisch identisch ist, was auch die Ueberführung in Conyrin bewies. Auch die physiologische Wirkung ist die gleiche: nur dreht das natürlich vorkommende Coniin die Polarisationsebene nach rechts ab und das künstlich dargestellte ist optisch inactiv.

Nachdem der Versuch der Activirung mittelst Penicillium glaucum fehlgeschlagen, führte Ladenburg mittelst eines Krystalles von Schorm[1]) dargestellten, rechts-

[1]) B. XIV. 1765.

weinsauren Coniins eine heisse concentrirte Lösung von α-Propylpiperidinbitartrat[1]) in einen Krystallbrei über, aus dem er mit Kaliumhydroxyd die rechtsdrehende, denselben Drehungswinkel wie das Coniin besitzende Base abschied. Eine Verarbeitung der Mutterlauge auf linksdrehende Base gelang nicht. Nach den Arbeiten von Lewkowitsch[2]) und Anschütz[3]) gelang es ihm, aus der Jodcadmiumverbindung seiner Base auch die linksdrehende Base zu isoliren, indem er die von den sich zuerst abscheidenden Krystallen dieser Verbindung getrennte Mutterlauge auf Base verarbeitete. Diese Synthese ist aber um so wichtiger, als es gelingt, von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ausgehend, vermittelst verschiedener Mittelglieder zum Picolin und Paraldehyd und so dann zum Coniin zu gelangen.

Dieser Arbeit schliessen sich würdig die wenn auch bis jetzt mit nicht so ganz glücklichem Erfolg versuchten Synthesen der Chinaalkaloide[4])[5])[6])[7]) und des Morphins[8])[9]) an; ebenso soll hier schon die für diese Arbeit bestimmende Tropin-Synthese von Ladenburg[10]) erwähnt werden.

Erstere behandeln die vier Chinaalcaloide, Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Aus den beiden ersten entsteht durch Oxydation Chininsäure, aus den beiden letzten Cinchoninsäure und in beiden Fällen syrupöse Producte, aus denen Skraup beim Cinchonin zwei Körper isolirte, das Cincholoipon und die Cincholoiponsäure. Für Cinchonin und Cinchonidin ist

---

[1]) Compt. rend. 63. 843. [2]) B. XVI. 1568. [3]) B. XVIII. 1397. [4]) Skraup. M. 1888. 783. [5]) Skraup. M. 1889. 39. [6]) Schniderschütz M. 1889. 51. [7]) Dr. Würstl. M. 1889. 65. [8]) Skraup und Wigmann. M. 1889. 101. [9]) Knorr B. 22. 2081. [10]) Ladenburg B. XXII. 2. Heft.

bis jetzt nachgewiesen worden, dass aus beiden unter gleichen Umständen die gleichen Producte entstehen. Ebenso erhält man aus Chinin und Chinidin in gleicher Weise Chininsäure und jene syrupösen Producte, aus denen bis jetzt blos beim Chinin mit einiger Sicherheit ein Körper isolirt wurde, der mit der Cincholoiponsäure identisch sein wird. Es ist also ziemlich sicher, dass die eine Hälfte bei allen vier Alcaloiden die gleiche Zusammensetzung hat. Der chemische Unterschied besteht in der die Chinin- und Cinchoninsäure liefernden Hälfte, die im einen Falle ein Derivat des γ-Methoxychinolins, im andern des Chinolins ist; doch ist jedenfalls auch die Aneinanderkettung beider Theile eine verschiedene.

Etwas weiter gediehen sind die obenerwähnten Arbeiten über das Morphin von Knorr und Skraup, die leider nichts Uebereinstimmendes gebracht haben.

Nachdem die Arbeiten von v. Gerichten und Schrötter[1]) ergeben hatten, dass das Morphin ein Phenanthrenderivat ist, haben Skraup und Wigmann es unternommen, das bei der Spaltung des Morphins auftretende Amin zu untersuchen.

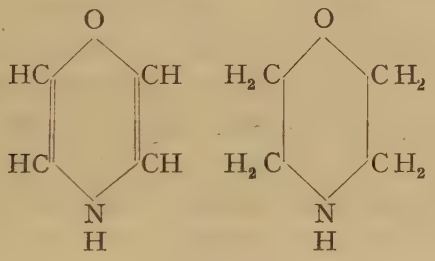
Skraup und Wigmann erhielten bei Behandlung des Morphins mit alcoholischer Kalilauge ein Amin der Zusammensetzung $C_3 H_9 N$, das aber in keiner Weise mit Trimethyl-, Isopropyl- und Propylamin zu identificiren war, jedoch das noch nicht dargestellte Aethylmethylamin sein konnte. Beide Forscher stellten letzteres dar aus Aethylamin und Jodmethyl und fanden, dass das bei der Spaltung des Morphins auftretende Amin als Aethylmethylamin zu betrachten sei. Demnach wären am Morphinstickstoff zwei Alkyle ge-

[1]) B. XV. 1484. 2179.

bunden, während Knorrs[1]) Versuche dafür sprechen, dass an denselben nur Methyl gebunden ist.

Auch ist Knorr insofern weiter gegangen, als er das Morphin nicht als Phenanthrenabkömmling, sondern als Derivat eines hypothetischen Körpers auffasst, eines Tetrahydrooxazins. Widman[2]) bezeichnet als Oxazine Körper, bestehend aus einem sechsgliedrigen Kern, zusammengesetzt aus einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und vier Kohlenstoffatomen. Zu diesem verhält sich Knorrs hypothetische Base wie Pyridin zu Piperidin. Es gelang ihm auch diese Base, sein Morpholin, synthetisch darzustellen; dieselbe soll ähnliche physiologische Wirkung wie das Morphin besitzen.

Pazoxin



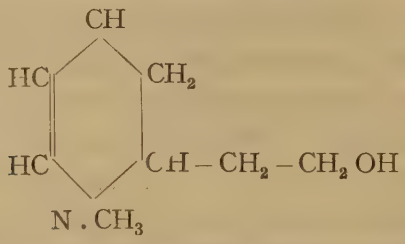
Morpholin.

Für die vorliegende Arbeit von Wichtigkeit war aber hauptsächlich die Arbeit Ladenburgs über das Tropin.

Atropin zerfällt leicht in Tropasäure und eine tertiäre Base, das Tropin. Ladenburg erkannte nun erstere als α-Phenyl-β-Oxypropionsäure; mit Tropin und verdünnter Salzsäure erhält man wieder Atropin. Letzteres ist demnach der Ester der Tropasäure mit einem Alcohol — dem Tropin. Dieses führte Ladenburg vermittelst verschiedener Reactionen in α-Aethylpyridin

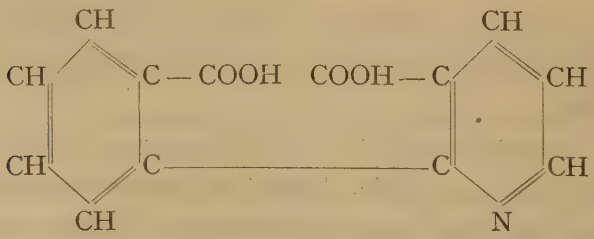
[1]) B. XXII. 2081. [2]) Journ. f. pr. Ch. N. F. B. 38, 197.

über, so dass seiner chemischen Natur nach das Tropin ein Methyltetrahydroxyäthylpyridin ist.



Die Versuche nun, diesen Körper synthetisch darzustellen, gelangen Ladenburg bis jetzt nicht. Doch wäre es nach dieser Formel möglich, mittelst eines Ketons, des Methylketons des Pyridins, zu demselben zu gelangen.

Ueber die Ketone des Pyridins ist bis jetzt wenig gearbeitet worden. Was bis jetzt dargestellt wurde, möge in Kurzem hier folgen. Skraup und Cobenzl[1]) stellten aus α-Naphtylamin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure ein Naphtochinolin dar, aus dem sie durch Oxydation mit Kaliumpermanganat α-Phenylpyridindicarbonsäure erhielten.



Durch Destillation des Calciumsalzes derselben mit Kalk erhielten sie α-Phenylpyridin und α-Phenylpyridylketon in Blättchen vom Schmelzpunkt 140—142°.

Von der Analogie vieler Pyridinderivate mit den

[1]) B. 1883. 1329.

entsprechenden Abkömmlingen des Benzols geleitet, versuchten Bernthsen und Mettegang[1]) mit dem Chinolinsäureanhydrid dem Phtalsäureanhydrid entsprechende Reactionen zu bekommen. Das aus Chinolinsäure mit Essigsäureanhydrid erhaltene Chinolinsäureanhydrid gab mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Benzoylpicolinsäure, aus der sie einen antrachinonähnlichen Körper darstellen wollten. Wider Erwarten erhielten sie unter Kohlensäureabspaltung ein basisches Oel, das β-Phenylpyridylketon, eine bei 307° siedende Flüssigkeit.

Ebenso interessant ist der Versuch Fritz Blau's[2])[3]), die Producte der trockenen Destillation des picolinsauren Kupfers kennen zu lernen. Es mag ihn wohl der Gedanke an das mögliche α-Dipyridylketon geleitet haben. Statt dessen bekam er ungefähr gleiche Theile Pyridin und α-Dipyridyl. Auf diesen Körper werde ich noch im Laufe der Arbeit zu sprechen kommen.

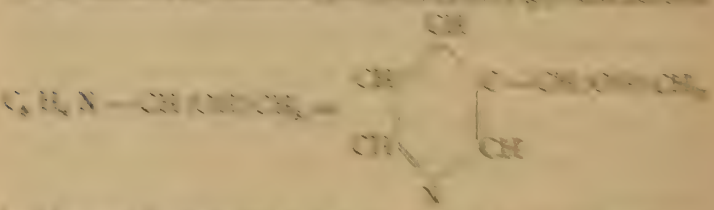
Was Fritz Blau nicht gelungen ist, sollte für die andern Ketone des Pyridins nicht massgebend sein, obwohl zwar anzunehmen gewesen wäre, dass sich zwei Pyridylreste als zwei gleichartige Körper leichter durch die CO-Gruppe zum Keton vereinigten, als der Pyridinrest mit Methyl oder einem andern Alkyl der Fettreihe, was wenigstens aus den im hiesigen Laboratorium dargestellten Aethyl- und Propylketonen sich ergeben dürfte, da bei denselben mit dem Kohlenstoffgehalt des Alkyls die Ausbeute zunimmt.

Auf ganz eigenthümliche Weise gelangten nun G. Calmels und E. Hardy[4])[5]) zu einem Pyridinketon.

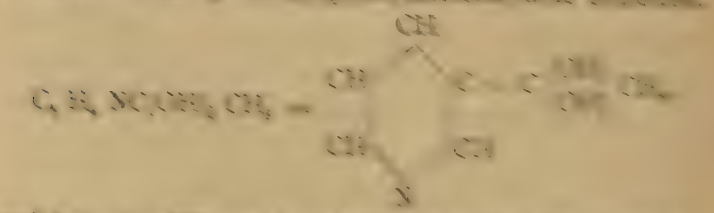
---

[1]) B. XX. 1308. [2]) M. Bd. X. VI. Heft. [3]) B. XXI. 1077.
[4]) Compt. rend. 103. 277—281. [5]) B. 1886. XIX. R. 703.

Beim Studium des Pilocarpins, des Alcaloids aus den Blättern von Pilocarpus pennatifolius, erhielten sie bei längerem Erhitzen desselben in Lösung am Rückflusskühler als Spaltungsproducte Trimethylamin, Pilocarpidin und β-Pyridin-α-Milchsäure, deren Baryumsalz bei der trockenen Destillation β-Hydroxyäthylpyridin lieferte



bei dessen Oxydation in alkoholischer Lösung mit Gold-chlorid sie das β-Methylpyridylketonhydrat erhielten.



welches unter Wasserabspaltung das Ketonhydrat wurde.

Also auch hier liegt ein Derivat des Pyridins vor und sehr wahrscheinlich ist die auftretende Pyridyl-Milchsäure als solche schon im Alcaloid enthalten. Aus dem darzustellenden β-Methylpyridylketon hesse sich leicht ein β-Hydroxyäthylpyridin und das Ketonhydrat darstellen. Es ist also jedenfalls die Darstellung des β-Methylpyridylketons von wissenschaftlichem Interesse, umsomehr als es doch, wenn auch als β-Derivat, dem Tropin und Conin und, wie es scheint, auch dem Pilocarpin nahesteht, obwohl es ja an und für sich schon von Interesse gewesen wäre, in demselben das Analogon des so wichtigen Acetophenons kennen zu lernen.

Die Ausgangsmaterialien.

Bei der Wahl der Chinolinsäure und Nicotinsäure indirect war die Thatsache massgebend, dass, da es sich in erster Linie doch darum handelte, einen Methylketon des Pyridins überhaupt darzustellen, man diejenige Säure wählte, die das Carboxyl in der beständigeren β-Stellung enthält, da nach der Entstehung der β-Monocarbonsäure aus der α-β-Pyridindicarbonsäure befürchtet wurde, dass bei Anwendung der α-Säure entweder das Keton gar nicht entstehen würde oder eine Wanderung in die β-Stellung eintrete. So wurde die Nicotinsäure, der umständlichere Weg gewählt, obwohl das α-Keton das wichtigere gewesen wäre.

a. Die Chinolinsäure.

Zur Darstellung derselben diente die Vorschrift aus der Arbeit von Hoogewerff und Dorp[1]) über die Oxydationsproducte des Theerchinolins. Nach demselben vertheilt man Chinolin in etwas alcalisch gemachtem Wasser und erhitzt dasselbe mit der acht- bis neunfachen Menge Kaliumpermanganat in vier- bis fünfprocentiger Lösung 6—8 Stunden lang. Dann wird vom Braunstein abfiltrirt, derselbe gut ausgewaschen, die Filtrate mit Salpetersäure neutralisirt und eingedampft.

[1]) B. 1883. 425.

Nun wird die bei der Oxydation entstandene Oxalsäure mit Calciumnitrat ausgefällt und aus der vom Kalkoxalat abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit mit Bleinitrat die Chinolinsäure als unlösliches Bleisalz ausgefällt, nachdem man vorher den grössten Theil des gebildeten Salpeters hatte auskrystallisiren lassen. Das Bleisalz wurde gut ausgewaschen und in Wasser suspendirt, bei Wasserbadwärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit schied nach dem Eindampfen beinahe die gesammte Menge Chinolinsäure aus in glänzenden kurzen Prismen, die bei 225—230° schmelzen unter Zersetzung. Ich oxydirte so im Anfang immer 25 g Chinolin in einem Glaskolben und erhielt daraus jedesmal ca. 10 g mehr oder weniger dunkel gefärbte Säure. Im Verlauf der verschiedenen Oxydationen machte ich verschiedene Beobachtungen. Erstens erhielt ich aus einem beinahe reinen Theerchinolin vom Siedepunkt 234 bis 236° mit der acht- bis neunfachen Menge Kaliumpermanganat stets noch stark nach der Base riechende, meistens ziemlich dunkelgelb gefärbte Oxydationsflüssigkeiten. Ausserdem trat bei dem ziemlich langen Erhitzen (ca. 8 Stunden) eigenthümlicherweise der Geruch nach Ammoniak auf, und zwar um so stärker, je länger erhitzt wurde. Auch wollte ich versuchen, die von den beiden obengenannten Herren angegebene Maximalausbeute von ca. 45—50% des Chinolins an Säure zu erreichen. Zu diesem Zwecke machte ich auch einen Versuch mit synthetischem Chinolin, um zu sehen, ob die Reinheit desselben die Ausbeute an Säure beeinflusse. Da aber bei dem hohen Preis des synthetischen Chinolins (70 Mark das Kilo gegenüber

30 Mark des Theerchinolins) an eine Verwendung desselben nur gedacht werden konnte, wenn sich die Ausbeute entsprechend erhöhte, so wurde, da die Ausbeute die gleiche blieb, von nun an nur noch Theerchinolin verarbeitet. Ich versuchte auch die Oxydationen nach einander immer mit 20—30 g mehr Kaliumpermanganat, bis ich schliesslich fand, dass für reines Chinolin gerade das Zehnfache an Kaliumpermanganat genommen werden musste, um beinahe farblose, nicht mehr nach Chinolin riechende Oxydationsflüssigkeiten zu bekommen. Es mag auch sein, dass das von Hoogewerff und Dorp verwendete Leucolin nicht so rein war, da man bei dem im Handel vorkommenden »Chinolin hell« beim Fractioniren immer beinahe 10% verliert. Ausserdem änderte ich die Arbeitsweise dahin ab, dass ich die Lösung des Kaliumpermanganats zum Kochen erhitzte und dann aus einem Scheidetrichter das Chinolin tropfenweise zufliessen liess. Diese Methode hat ausserdem den Vortheil, dass die Braunsteinabscheidung in der kochenden Flüssigkeit erfolgt und derselbe in der durch die Reactionswärme stark kochenden Flüssigkeit suspendirt erhalten wird, während nach der andern Methode schon in der Kälte sich Braunstein abschied, sich zu Boden setzte und, ein gefährliches Stossen der erwärmten Flüssigkeit verursachend, dieselbe nicht mehr in ein ruhiges Kochen kommen liess. Ausserdem habe ich das Arbeiten in den Glaskolben von ca. 10 Liter Inhalt aufgegeben, hauptsächlich weil man darin nur in kleinen Mengen arbeiten konnte und, da im Sandbad erhitzt werden musste, die Flüssigkeit sich nur langsam erhitzte. Ich machte deshalb meine Oxydationen in einer eisernen Destillirblase, die mit einem grossen, weitröhrigen

Schlangenkühler in Verbindung stand und in dessen Deckel der das Chinolin enthaltende Scheidetrichter steckte. Die Blase enthielt, bis zu etwa $^4/_5$ gefüllt, gut 25 Liter Wasser, so dass jedesmal 125 g Chinolin oxydirt werden konnten. In die Blase kamen nun jedesmal für eine Oxydation 1250 g Kaliumpermanganat mit 25 Liter Wasser. Nach Aufgypsen des Deckels wurde das Ganze zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit, was man, wenn sie ordentlich kochte, sehr deutlich merkte an dem eigenthümlichen Geräusche, welches der das verdichtete Wasser im Kühlrohr durchbrechende Dampf verursachte, tropfenweise die Base einlaufen gelassen, indem man das Feuer unter der Blase entfernte. Trotzdem kam die Flüssigkeit oft während der Reaction so sehr ins Sieden, dass man durch Aufgiessen von kaltem Wasser auf die Blase einem Herauswerfen der Flüssigkeit durch das Kühlrohr vorbeugen musste. War alles Chinolin eingelaufen, liess man etwas erkalten, löste den eingegypsten Deckel ab und heberte die Flüssigkeit mit dem Braunstein in geeignete Töpfe zum Decantiren. Sofort wieder gefüllt und wie beschrieben oxydirt, konnten bequem zwei, bei strengem Arbeiten drei Portionen oxydirt werden, also doch 250—375 g im Tage. Die Oxydationsflüssigkeiten, die hellgeblich waren und kaum, meistens gar nicht mehr nach Chinolin rochen, wurden aus den Töpfen in die neben der Blase befindlichen, auch eingemauerten eisernen Kessel so weit als möglich decantirt und der Rest vom Braunstein abfiltrirt und letzterer gut nachgewaschen. Man bekam so von jeder Oxydation ca. 35 Liter Flüssigkeit.

Bei der Oxydation des Chinolins wird, analog der

Behandlung des Naphtalins mit oxydirenden Agentien, der Benzolkern zerrissen, was für die Stellung der beiden Carboxylgruppen der Chinolinsäure von Wichtigkeit ist. Wir haben also die α-β-Pyridindicarbonsäure, da die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich geht, als Kaliumsalz in Lösung neben Kaliumhydroxyd, Kaliumoxalat und Kaliumcarbonat, da bei der Oxydation neben wenig Oxalsäure viel Kohlensäure entsteht. Es ist auch möglich, da wechselnde Mengen Oxalsäure gefunden wurden, bei gleicher Ausbeute an Chinolinsäure, dass zuerst nur letztere und Oxalsäure und aus dieser dann Kohlensäure und Wasser entstehen, obwohl ja beinahe 50% des Chinolins ganz zerstört werden, woher die viele Kohlensäure kommen wird. Da auf 100 Theile Kaliumpermanganat ca. 35 Theile Kaliumhydrooxyd frei werden, die Flüssigkeit also selbst nach Bindung aller entstehenden Chinolinsäure und Oxalsäure noch stark alkalisch ist, so scheint der Stickstoff des gänzlich zerstörten Chinolins als solcher zu entweichen, da sonst Ammoniak während der Reaction hätte nachgewiesen werden können, wenn man nicht die Möglichkeit einer Aminbildung in Betracht zieht. Vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirt, wurden die Oxydationsflüssigkeiten eingeengt, die aus acht Portionen erhaltenen 280 Liter Flüssigkeit auf ungefähr 40 Liter. Mit Salpetersäure muss neutralisirt werden unter Umgehung der bequemeren Schwefelsäure oder Salzsäure, weil bei ersterer bei nachheriger Behandlung mit Calciumsalz colossale Massen Calciumsulfat ausfallen würden und bei Anwendung der Salzsäure bei Ausfällung des Bleisalzes Chlorblei mit in den Niederschlag käme. Aus demselben Grunde wird nun

auch aus den eingeengten Flüssigkeiten mit Calciumnitrat, das immer frisch zu machen ist, die Oxalsäure ausgefällt. Die Filtrate wurden nun, da gerade kein Bleinitrat vorhanden war, was Hoogewerff und Dorp benützten und bis jetzt verwendet wurde, mit Bleiacetat im Ueberschuss versetzt, wobei sich das Bleisalz der Chinolinsäure zu meinem Erstaunen in der angenehmen, krystallinisch-körnigen Form abschied, während mit Bleinitrat bis jetzt immer ein gallertartiger Niederschlag erhalten wurde. Das abgesaugte Bleisalz (das mit Bleinitrat ausgefällte liess sich nicht absaugen und kaum auswaschen) wurde gut ausgewaschen und in kleinen Portionen im Wasserbad mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es empfiehlt sich, das Salz mit Wasser fein anzureiben, da sonst das einhüllende Bleisulfid die weitere Zersetzung verhindert. Trotzdem mussten die Schwefelbleirückstände 5—6 mal mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, bis die Chinolinsäure fast vollständig isolirt war. So erhielt ich aus 1 kg Chinolin 445 g hellbraune Säure in den bekannten hellglänzenden, kurzen Prismen. Ich habe versucht, die Säure durch Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle weiss zu bekommen, doch habe ich sie nur in hellgelben Krystallen erhalten können.

b. Nicotinsäure.

Die Nicotinsäure bildet sich aus β-Picolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat[1]), aus Nicotin mit Salpetersäure[2]) und aus der Pyridinsulfosäure, durch Verseifung des mit Cyankalium erhaltenen Nitrils mit Salzsäure[3]), drei Methoden, von denen nur die erste

[1]) Weidel P. XII. 2004. [2]) Weidel Annal. 165. 330. [3]) Fischer B. 17. 755.

einigen Anspruch auf praktische Verwendung machen dürfte, obwohl das reine β-Methylpyridin nur schwierig frei von der α-Verbindung erhalten wird und nur solches verwendet werden kann, da man sonst ein Gemisch der beiden Monocarbonsäuren erlangt. Auch geht die Oxydation der Methyl-Gruppe nicht leicht und nur unvollständig vor sich, da sich ein Theil ca. $^1/_5$ der Oxydation entzieht. Die zweite hat nur einen theoretischen Werth, ebenso wie die dritte Methode. So blieben noch die zwei verwerthbaren Methoden der Darstellung der β-Monocarbonsäure aus der Dicarbonsäure (α-β) des Pyridins, und zwar wurden die beiden Arbeitsverfahren auf ihre Verwendbarkeit geprüft, das sind die Bildung aus der freien Chinolinsäure[1]) und die aus dem sauren chinolinsauren Kalium[2]). Zuerst wurde versucht, aus dem sauren Kalisalz durch Erhitzen auf 230° das nicotinsaure Salz zu erhalten. Ich fand aber, dass bei diesem Weg ziemlich viel verkohlt, weshalb ich, von der freien Chinolinsäure ausgehend, die Säure zu bekommen suchte. Da dieselbe bei langsamem Erhitzen schon bei 160—180° Kohlensäure abspaltet und in die Monocarbonsäure übergeht, erschien mir der Weg als der beste, um so mehr als die Nicotinsäure sehr leicht und schön unzersetzt sublimirt. Ich erhitzte nun in Erlenmeyer'schen Kölbchen immer nur so viel Dicarbonsäure, dass gerade der Boden bedeckt war, im Oelbad bei 180° ungefähr zwölf Stunden, wobei die gebildete Monocarbonsäure über die Oelfläche im Kölbchen rein weiss heraufsublimirte. Auf dem Boden des Kölbchens waren nur wenig kohlige Ueberreste. Die Säure liess sich leicht von der Glaswandung losstossen und der

[1]) Hoogewerff und Dorp B. XIII. 61. [2]) Skraup M. 2. 150.

Rest wurde in heissem Wasser gelöst, von dem Unlöslichen abfiltrirt und eingedampft, wobei die Säure weniger rein ausfiel. Ich erhielt so ca. 330 g fast völlig reine β-Monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 227° in weissen Nadeln sublimirt, die sich in kaltem Wasser und Alcohol wenig, leicht in heissem Wasser und Alcohol lösen und dann in aus feinen Nädelchen bestehenden Wärzchen auskrystallisiren.

Destillation der Salze.

In dieser Beziehung wurden vier Versuche gemacht, aus denen ersehen werden sollte, in welcher Weise die grösstmögliche Ausbeute an Keton erreicht werden konnte, da analog der Acetophenondarstellung auf diesem Wege eine grosse Ausbeute gerade nicht zu erwarten war, abgesehen davon, dass nicht viel dafür sprach, dass das Keton überhaupt entstehe. Auch ist ja eine gute oder gar theoretische Ausbeute kaum bei einer Reaction zu erwarten, bei der zwei Körper nur in innigem Gemisch, in trockenem Zustand und bei grosser Hitze auf einander einwirken. Ich möchte auch hier bemerken, dass es vielleicht den Versuch gelohnt hätte, den Erfolg einer im luftverdünnten Raum ausgeführten Destillation kennen zu lernen, zumal man doch annehmen muss, dass bei der schnellen und hohen Erhitzung bei diesen Reactionen ein ziemlich grosser Theil des gebildeten Ketons vielleicht sich zersetzt. Erhitzt man dagegen langsam und weniger stark, so wird dabei nichts gewonnen. Die Ausbeute ist nicht besser und bleibt meistens hinter der der schnellen und starken Erwärmung zurück.

1. **Versuch der Destillation des sauren chinolinsauren Natriums mit trockenem Natriumacetat.**

Zu diesem Zweck wurde Chinolinsäure in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt und die Flüssigkeit zur Trockene verdampft. Unterdessen wurde krystallisirtes Natriumacetat entwässert. Theoretisch kommen auf 23 Theile saures chinolinsaures Natrium 10 Theile Natriumacetat.

Da aber bei Ketondarstellungen stets ein Ueberschuss des einen, weniger werthvollen Componenten genommen wird, und in diesem Falle wie bei Acetophenon ein Ueberschuss an Natriumacetat, wurden 23 g saures chinolinsaures Natrium mit 15 g Natriumacetat innig gemischt, getrocknet und in zwei Portionen der Destillation unterworfen. Man erhielt 13 g einer dunkeln, schwarzen Flüssigkeit. Die Reaction war unter starkem Aufblähen der Masse eingetreten, was auf die die Nicotinsäurebildung begleitende Kohlensäureentwickelung hindeutet. Aus dem Rohdestillat, das nahezu 70% Pyridin beim Fractioniren lieferte, konnte aus keiner Fraction, auch derjenigen, in der das gesuchte Keton wahrscheinlich sich befinden musste, mit Phenylhydrazin etwas eines Hydrazids, dieser so leicht und sicher eintretenden Ketonreaction, erhalten werden. Es scheint während des Aufblähens der Masse eine vorzeitige Verkohlung der Masse oder Zersetzung der entwickelten Producte einzutreten. Diesen Umstand zu vermeiden, griff man zu den Kalksalzen, die, wenn gut getrocknet, während der Kohlensäureabspaltung sich nicht oder kaum aufblähen, da es immerhin eine grosse Zeitersparniss zu nennen gewesen wäre, hätte man die Darstellung der freien Nicotinsäure auf diese Weise umgehen können.

2. Versuch der Destillation des sauren chinolinsauren und essigsauren Kalks.

Zur Darstellung des sauren Chinolinats wurde die Lösung der Säure mit der berechneten Menge gefällten Calciumcarbonats versetzt und zur Trockene eingeengt. Ebenso wurde durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in verdünnter Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne das Kalkacetat dargestellt. Die gut getrockneten Salze, 50 g saures Kalkchinolinat und 33 g Kalkacetat (statt 22 theoretisch) wurden innig gemischt, in vier Portionen destillirt und gaben 31 g einer stark nach Pyridin riechenden dunkeln Flüssigkeit. Die fractionirte Destillation wurde so vorgenommen, dass man bis 130°, bis 200°, bis 260° und was über 260 von 260—300° und bis 340° auffing. In der Fraction 200 bis 260° vermuthete man das Keton. Da das bei 80° siedende Benzol das bei 200° siedende Acetophenon liefert, so glaubte man, den Siedepunkt des gesuchten Ketons bei 220°—240° suchen zu dürfen. Man erhielt auch aus der Fraction 200—260° mit Phenylhydrazin das Hydrazid, aber so wenig, dass man vorzog, von der Nicotinsäure auszugehen und die Destillation mit den nicotinsauren Salzen zu versuchen. Es wurden auch zum Vergleich die Natriumsalze und die Kalksalze der Destillation unterworfen.

3. Versuch der Destillation des nicotinsauren und essigsauren Natriums.

Die freie Nicotinsäure wurde mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in wässriger Lösung versetzt und zur Trockne verdampft. Das trockene Salz wurde

mit entwässertem Natriumacetat gemischt und getrocknet, und zwar 30 g Natriumnicotinat und 25 g Natriumacetat. Die Destillation in drei Portionen gab 15,5 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die fractionirt wurde. Aus der Fraction 200—260° erhielt man mit Phenylhydrazin unter Erwärmen nach Zusatz von etwas Alcohol etwa 2 g Hydrazid, welches allerdings noch unrein war und bei 134° schmolz. Das meiste war wieder Pyridin, in dem was bis 200° überging. Zum Vergleich soll daran anschliessend der nächste Versuch beschrieben werden.

4. Versuch der Destillation des nicotinsauren und essigsauren Kalks.

Die Darstellung des von Weidel zuerst dargestellten und von Ditscheiner gemessenen schönen, nicotinsauren Kalksalzes[1]) geschah einfach durch Zusatz der berechneten Menge Calciumcarbonats zu der wässrigen Lösung der Nicotinsäure. Die Lösung des Kalks erfolgt unter Kohlensäureentwicklung ziemlich rasch; nach Verdampfen der Lösung zur Trockne wurde das restirende Kalknicotinat im Ganzen 20 g, mit 16 g Kalkacetat innig gemischt und getrocknet und in zwei Portionen verarbeitet. Ich erhielt daraus 15,5 g Rohdestillat, also aus 30 g Natriumnicotinat dieselbe Ausbeute wie aus 20 g Kalknicotinat, d. h. bei Verwendung von Natriumsalz nur $^2/_3$ der Ausbeute bei Destillation der Kalksalze. Die Fractionen verhielten sich sonst wie die der Natriumsalzdestillation. Es wurde nun alle Nicotinsäure in Kalksalz übergeführt, so jedoch, dass man den grössten

[1]) Annal. Chem. Pharm. 165. 339.

Theil des Salzes auskrystallisiren liess. Ich möchte hierbei bemerken, dass man, um schönere Krystalle zu erzielen, am besten einen anderen Weg einschlägt. Man löst die Säure in Wasser auf, setzt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zu und stellt das Ganze nach Zusatz von Calciumchlorid bei Seite. Nach einiger Zeit krystallisirt das Salz in grossen, schönen, dem klinorrhombischen System angehörigen Krystallen aus, und zwar selbst bei Anwendung vollständig weisser Nicotinsäure und chemisch reinen Reagentien von gelblicher Farbe. Die zweite Krystallisation wird noch dunkler. Für diesen Zweck aber, d. h. zur Destillation, ist der erstere Weg vorzuziehen, da man die Flüssigkeit, die nichts enthält ausser dem Kalksalz, nur zur Trockne zu verdampfen braucht, um alles zu gewinnen. Es wurde also die von der ersten Krystallisation abgegossene Mutterlauge nochmals eingedampft, worauf sich beinahe alles Salz krystallinisch abschied. Die Mutterlauge hievon wurde einfach zur Trockene verdampft, wobei nur wenig Kalksalz mehr erhalten wurde, da das Salz, in Wasser schwer löslich, einmal ausgeschieden beinahe unlöslich, mit den beiden Krystallisationen sich beinahe vollständig abgeschieden hatte. Bemerken möchte ich noch, dass sich das Salz aus ziemlich koncentrirten Lösungen nicht in der gewöhnlichen Form von schön ausgebildeten klinorrhombischen Krystallen, sondern in Gestalt dünner, weisser bis gelblichweisser Blättchen ausscheidet. Ich erhielt im Ganzen nahezu 500 g krystallisirtes Calciumnicotinat mit 5 Molecülen Krystallwasser, entsprechend 375 g wasserfreiem Salz und 330 g Nicotinsäure. Mit 300 g Calciumacetat gemischt, wurde die ganze Menge der Mischung in

Portionen von 30 g destillirt. Ich habe Versuche dahingehend gemacht, ob, was Dr. Fritz Blau bei seiner Destillation des picolinsauren Kupfers[1]) empfiehlt, das Arbeiten in sehr kleinen Mengen wesentliche Vortheile bietet, d. h. mehr Ausbeute liefert als beim Arbeiten in grösseren Mengen. Er destillirte sein Kupferpicolinat in kleinen, aus Reagensgläschen eigens zu diesem Zweck verfertigten Retörtchen und in Portionen von je einem Gramm.

Ich habe in Folge dessen in Portionen von 5, 10, 15, 20—50 g Mischung gearbeitet und gefunden, dass bis zu einer Menge von 30 g ein Unterschied in der Ausbeute nicht zu constatiren ist, ich habe eben jeweils entsprechend der angewandten Menge des Gemisches auch das Mehr an Ausbeute erhalten, jeweils $^2/_3$—$^3/_4$ des Gewichts der angewandten Menge Nicotinsäure. So erhielt ich auch aus dem Gemisch von 375 g Nicotinat und 300 g Acetat, entsprechend 325 g Nicotinsäure, 230 g Rohdestillat. Die Destillation geht in der Weise vor sich, dass sich beim Erhitzen des Gemischs zuerst dichte, hellbraune, schwere Nebel zeigen, die sich selbst bei vorgelegtem Kühler nicht verdichten. Ihr Geruch verräth einen Gehalt an mitgebildetem Pyridin, während der grösste Theil derselben aus Aceton bestehen dürfte, welches sich ja bei im Ueberschuss angewandtem Acetat bilden muss. Dann geht ziemlich schnell Pyridin über und nach diesem mit dunkelgefärbten Destillationsproducten tropfenweise das Keton. Die Destillation wurde immer so lange fortgesetzt, als noch flüssiges Destillat überging.

---

[1]) M. Bd. 10. Heft VI.

Verarbeitung des Rohdestillates.

Ein Versuch, aus demselben direct mit Phenylhydrazin das Keton zu erhalten, scheiterte daran, dass die unter Erwärmung sich bildende Verbindung mit Phenylhydrazin aus dem stark pyridinhaltigen Destillat nicht zu isoliren war. Ebenso war auf dem Wege nichts zu erreichen, das Pyridin auf dem Wasserbad zu verjagen, weil dasselbe leicht Keton mit verflüchtigt und der Rückstand, der den Eindruck einer theilweisen Zersetzung oder Verharzung machte, noch weniger zu verarbeiten war. Ich habe desshalb zwei Wege eingeschlagen, die beide in gleicher Weise zum Ziele führen; nur empfiehlt sich der erstere, die Behandlung mit Wasserdampf, die weiter unten beschrieben wird, besonders zur Verarbeitung kleinerer Mengen. Für grössere Mengen ist die fractionirte Destillation jedenfalls mehr zu empfehlen, da es in diesem Falle möglich ist, eine Fraction zu erhalten, die beinahe zu $^2/_3$ aus reinem Keton besteht.

a. Destillation mit Wasserdampf.

Das Rohdestillat wurde der Behandlung mit Wasserdämpfen unterworfen, und zwar ging man von der Betrachtung aus, dass der Moment, wo alles Pyridin übergetrieben, dann eingetreten sei, wenn in dem bislang klaren Destillat, da sich Pyridin in Wasser löst, sich die ersten Oeltröpfchen zeigten. Von dem Augenblicke an wurde das Destillat besonders aufgefangen, um zu sehen, ob von da ab vielleicht das reine Keton übergehe, während nach Unterbrechung der Destillation das noch vorhandene Rohdestillat in Salzsäure gelöst und wieder mit überschüssigem Aetznatron versetzt wurde,

um harzige Verunreinigungen abzuscheiden. Von diesen konnte nach einigem Stehen, da sich dieselben an die Glaswandung fest ansetzten, leicht abgegossen werden und nun wurde die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Nach Abdestillation des Aethers aus der mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrockneten Ausschüttelung, hinterblieb eine ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit α, die zwar noch nach Pyridin roch und der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Unterdessen war auch der Theil der Wasserdampfdestillation, der, nachdem das Pyridin übergetrieben war, aufgefangen wurde und nahezu reines Keton enthalten sollte, nach Zusatz von etwas Natronlauge, um das Ausschütteln mit Aether zu erleichtern, mit demselben extrahirt worden. Das nach Verjagung des Aethers rückständige, dunkelgelbe Oel β wurde ebenfalls fractionirt.

α lieferte bis 200° wenig Destillat. Von 200°—260° ging etwa die Hälfte über und über 260°, da sich bei früheren Versuchen gezeigt hatte, dass bei der Temperatur schon alles Keton übergegangen ist, noch bis 340° aufgefangen, eine Fraction, über die ich noch später schreiben werde.

β bestand aus ungefähr gleichen Theilen Ketonfraction und höher siedenden Antheilen.

Es hatte sich somit gezeigt, dass ein Uebertreiben des Pyridins mit Wasserdampf gelingt, dagegen an eine Trennung des Ketons von den höher siedenden Destillationsproducten mittelst Wasserdampf nicht zu denken ist. Auch ist zu berücksichtigen, dass das Keton theilweise mit Pyridin durch Wasserdampf übergeht und derselbe sich nicht unbedeutend in Wasser löst, besonders bei Gegenwart von Pyridin. Es wurde des-

halb für die Verarbeitung des 230 g betragenden Rohdestillats der Weg der fractionirten Destillation gewählt.

b. Fractionirte Destillation.

Das bis zu 50—60% aus Pyridin bestehende Rohdestillat wurde in der Weise fractionirt, dass man, wie schon weiter oben einmal kurz bemerkt, bis 130°, von 130°—200°, von 200°—260°, von 260°—300° und von 300°—340° auffing. In der ersten wollte man möglichst alles Pyridin haben, was auch so ziemlich der Fall war, in der zweiten Fraction, in der wenig überging, war es ketonhaltiges Pyridin, in der dritten befand sich das Keton, welches diesmal jedoch in zwei zerlegt wurde, in die Fraction 200°—240° und 240°—260°, um eine möglichst ketonreiche Fraction zu bekommen und zu sehen, innerhalb welcher Grenzen das Keton übergeht. Das Ergebniss der Fractionirung war folgendes.

Es gingen über bis	130°	113,0 g
„	200°	23,0 „
„	240°	38,0 „
„	260°	5,0 „
„	300°	6,5 „
über	300°	23,0 „

Bis 130° war es beinahe reines Pyridin, bis 200° ketonhaltiges Pyridin, aus dem aber nichts zu isoliren war, da es jedenfalls sehr wenig enthielt. In der Fraction 240°—260° war Keton nicht nachzuweisen. Es war also diesmal das Keton ziemlich rein zwischen 200° und 240° übergegangen. Die höheren Fractionen werden später besonders beschrieben werden. Die Fraction 200°—240° betrug 38 g. Anstatt nun das Ganze in das Hydrazid überzuführen und daraus das Keton

rein zu bekommen, versuchte ich aus den 38 g durch nochmaliges Fractioniren vielleicht reines Keton zu erhalten. Nach den Versuchen, die ich Anfangs dieses Jahres veröffentlichte[1]), wusste ich, dass der Siedepunkt des Ketons bei 220° (unc.) liegt. Ich fing also bis 220°, bei 220°, und bis 240° auf. Es gingen über von 38 g Ketonfraction

bis	220°	12 g
bei	220°	10 g
bis	240°	12 g.

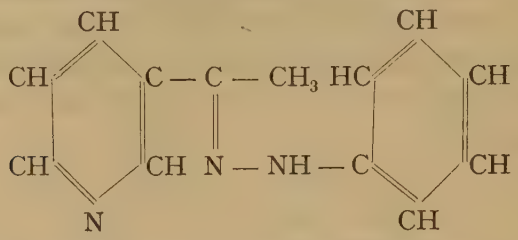
Ich hatte so durch Fractioniren 10 g reines Keton bekommen. Die beiden Fractionen 200°—220° und bis 240° wurden nun wieder gemischt und mit 24 g Phenylhydrazin versetzt. Die Mischung erwärmte sich hierauf von selbst bis auf etwa 80°, es trat sichtbare Wasserabspaltung ein und nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig absolutem Alcohol gewaschen und zum Umkrystallisiren in der eben nöthigen Menge Alcohol gelöst und bei Seite gestellt. Die abgesaugte und getrocknete Krystallmasse wog 32 g, entsprechend 18 g reinen Ketons, so dass die Ausbeute an Keton aus 1 kg Chinolin 28 g betragen würde, wenn die Darstellung aus dem Hydrazid ohne Verlust vor sich ginge.

Die Phenylhydrazinverbindung.[2])

Wie oben beschrieben bildet sie sich leicht durch Vermischen der Fraction mit Phenylhydrazin und Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alcohol. In Wasser ist sie unlöslich, löst sich schwer in kaltem Alcohol

[1]) B. XXII. 597. [2]) E. Fischer B. XVII. 572.

und leicht in Aether und in kochendem Alcohol. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 137° (unc.) Es sind schwefelgelbe Nadeln der Zusammensetzung:



Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,2132 g Substanz gaben CO_2 H_2O
0,5787 0,1222

II. 0,1987 g Substanz gaben CO_2 H_2O
0,5393 0,1138

I. 0,1215 g N 19,38 ccm

II. 0,1432 g gaben N 22,85 ccm.

Berechnet für $C_{18} N_8 H_{13}$		Gefunden I	II
C	73,93	74,04	74,12
H	6,16	6,37	6,32
N	19,90	20,19	20,08

So leicht das reine Product krystallisirt, so schwer ist es zu erhalten aus Fractionen, die ziemlich viel Beimischungen enthalten. Pyridin löst das Hydrazid auf, weshalb es bei dessen Gegenwart nicht isolirt werden kann. Ist wenig Pyridin nur vorhanden, so kann man die Abscheidung des Hydrazids etwas fördern durch Zugabe von etwas verdünnter Essigsäure zur Bindung des Pyridins. Gewöhnlich muss man zwar die Verbindung hierauf einfach mit Wasser abscheiden, was auch nicht leicht gelingt, weil sie sich so als Oel ausscheidet

und erst nach einiger Zeit fest wird und in verdünnten Säuren sich löst. Oft verhindert auch ein Ueberschuss an Phenylhydrazin die Krystallisation, wobei es ebenfalls nöthig ist, dasselbe mit etwas Essigsäure in das zerfliessliche Acetat zu verwandeln. Krystallisirt es hierauf nicht aus, so kann man durch entsprechendes Verdünnen des Alcohols mit Wasser die Ausscheidung herbeiführen. Aus dieser Verbindung das reine Keton abzuscheiden, gelang auf folgende Weise.

Das Hydrazid wurde mit concentrirter Salzsäure zerrieben und in eine Porcellanschaale gespült und nach Zugabe eines grossen Ueberschusses an Säure auf dem Dampfbad erwärmt. Zuerst lösst sich das Hydrazid mit schön dunkelrother Farbe in der Säure auf, aber beinahe eben so schnell beginnt die Zersetzung in der Kälte, d. h. die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin. Doch ist ein längeres Erwärmen absolut nothwendig, um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen, da das sich so schnell abscheidende Hydrochlorat des Phenylhydrazins oft unzersetztes Hydrazid einschliesst und der Zersetzung entzieht. Das Ganze ist eine unangenehme Arbeit, da man mit möglichst konzentrirter Salzsäure arbeiten muss, um so wenig wie möglich Phenylhydrazin in Lösung mehr zu haben, und das salzsaure Phenylhydrazin nur in ganz concentrirter Salzsäure nahezu unlöslich ist. Immerhin bleiben geringe Mengen in Lösung, die, um das Keton rein zu erhalten, entfernt werden müssen. Es wird nun das abgeschiedene Phenylhydrazinhydrochlorat abgesaugt, mit wenig concentrirter Salzsäure nachgewaschen und nun die abgesaugte Flüssigkeit mit ungefähr der sechsfachen Menge Wasser

verdünnt. Hierauf in der Kälte mit soviel Natriumnitrit versetzt, bis die Flüssigkeit nach salpetriger Säure roch und, um das gebildete Diazobenzolchlorid zu zerstören, so lange gekocht, bis die Flüssigkeit nichts mehr von salpetriger Säure enthielt, wurde die erkaltete Flüssigkeit mit überschüssigem Aetznatron versetzt. Hiebei scheiden sich harzige Producte ab, von denen abgegossen wurde, und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Ich möchte hier noch bemerken, dass es rathsam ist, das Behandeln mit Natriumnitrit in möglichst verdünnter Lösung und, einen zu grossen Ueberschuss vermeidend, vorzunehmen, da die salpetrige Säure auf das Keton einwirkt, was daraus hervorgeht, dass bei Anwendung von viel Nitrit bedeutend weniger an Keton erhalten wird. Die ätherische Ausschüttelung nun hinterlässt, nach Abdestilliren des Aethers aus der vorher über Kaliumcarbonat getrockneten Flüssigkeit, das Keton als dunkelgelbe ölige Flüssigkeit. Den Aether destillirte ich in der Weise ab, dass ich durch einen Scheidetrichter tropfenweise den ätherischen Auszug in ein mit dem Kühler verbundenes Siedekölbchen in dem Masse tropfen liess, als derselbe aus dem im Wasserbade befindlichen Kölbchen abdestillirte. So erhielt ich das Keton in dem zum Fractioniren geeigneten Gefässe, ohne die verlustreiche Umfüllung vornehmen zu müssen. Sonderbar ist nun, dass das aus dem reinen Hydrazid vom Schmelzpunkt 137° erhaltene Keton nie rein ist; es geht immer nur die Hälfte bei 220°, höchstens $^2/_3$ über. So erhielt ich, da leider ein Verlust bei der Zersetzung eintrat 10 g Keton, das beim Fractioniren 6 g reines Keton lieferte. So hatte ich im Ganzen 16 g reines Keton vom Siedepunkt 220°.

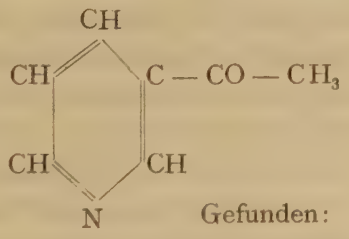
Das Keton.

Das β-Methylpyridylketon stellt frisch destillirt eine hellgelbliche Flüssigkeit dar, die bei 220° siedet. Bei längerem Stehen und besonders dem Licht ausgesetzt, dunkelt es bedeutend nach und geht dann beim Destilliren nicht mehr vollständig über. Es riecht frisch überdestillirt nur sehr wenig, aber doch coniinartig; doch tritt mit der Zeit ein ganz deutlich an Coniin erinnernder Geruch auf. Das Keton, das man, dem Acetophenon analog, das β-Acetopyridon nennen könnte, löst sich in kaltem Wasser beinahe gar nicht, in heissem nicht unbedeutend. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Alcohol und Aether, auch mit Benzol. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1125 g Substanz gaben N in ccm = 10,85

I		II
0,1982 g		0,2185 g gaben
0,5055 „	CO_2	0,5596 „
0,1073 „	H_2O	0,1170 „

Berechnet für $C_7 H_7 NO$ =



	Berechnet	Gefunden: I	II
C	69,42	69,56	69,86
H	5,78	6,02	5,95
N	11,57	11,62	—

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Platinchlorid liefert die salzsaure Lösung des Ketons ein in Wasser leicht,

in Alcohol schwer lösliches Doppelsalz. Mit Zinnchlorür fällt ein weisser Niederschlag, der nicht krystallisirt erhalten wurde und in verdünnter Salzsäure sich löste. Mit Oxalsäure bildet es ein in Wasser und Alcohol leicht lösliches Salz. Ebenso entsteht mit Pikrinsäure in alcoholischer Lösung ein Pikrat, welches aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. In schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat versetzt, bildet es ein in Wasser leicht lösliches Chromat. Leider war die Menge reinen Ketons zu gering, um alle die genannten Verbindungen rein darstellen zu können. Es kommt dazu auch noch der Umstand, dass man nicht wie bei andern ähnlichen Körpern weniger reines Product zur Darstellung der Präparate benutzen kann, da alle dem Keton anhaftenden Verunreinigungen als Pyridinderivate die gleichen Reactionen geben. Es lässt sich hierzu eben nur das ganz reine Keton verwenden. Weiter unten werde ich einige Präparate des Ketons näher beschreiben. Vorher jedoch möchte ich noch über einen Versuch berichten, der, wenn er gelungen wäre, eine bedeutende Vereinfachung der Ketongewinnung bedeutet hätte, der Versuch mit der Verbindung der Benzolhydrazinsulfosäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH-NH_2 & 1 \\ SO_3H & 4 \end{matrix}.$$

Dieselbe wurde dargestellt, indem man aus Sulfanilsäure durch Diazotiren hergestellte Diazobenzolsulfosäure mit Natriumbisulfit reducirte.

$$C_6H_4 \begin{matrix} SO_3 & 4 \\ N=N & 1 \end{matrix} + 2\,\begin{matrix} Na \\ HSO_3 \end{matrix} + 2\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + C_6H_4 \begin{matrix} SO_3H & 4 \\ NH-NH_2 & 1 \end{matrix}$$

Diese Säure ist in Wasser nahezu unlöslich; löst sich in kochendem Wasser aber auf Zusatz von wenig

Ammoniak oder Säure, am besten Salzsäure. Mit derselben bildet das Keton eine in Wasser nahezu unlösliche Verbindung. Man stellt dieselbe her, indem man die Hydrazinbenzolsulfosäure mit wenig Salzsäure in kochendem Wasser löst und nun das Keton, am besten in wenig Alcohol oder Säure gelöst, zugibt. Die zuerst klare Flüssigkeit scheidet bald, noch beim Kochen, die Verbindung in gelbgrünen Flocken ab, die beim Erkalten vollständig ausfällt. Abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen, was sich um so besser ausführen lässt, als sie sich in Wasser kaum löst, kann die Verbindung auf die Weise noch gereinigt werden, dass man sie in ammoniakhaltigem Wasser auflöst und in der Wärme wieder mit Salzsäure abscheidet.

Diese Verbindung bietet dem Hydrazid gegenüber grosse Vortheile, sowohl was die Abscheidung des Ketons anbetrifft, als auch bezüglich der Darstellung des reinen Ketons aus derselben. Ihre Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln bedingt ein beinahe verlustfreies Arbeiten, wozu noch die Bequemlichkeit kommt, in wässriger Lösung arbeiten zu können. Ebenso geht beim Reinigen der Verbindung nichts verloren, da dieselbe aus der heissen Lösung in Ammoniak vollständig mit Salzsäure wieder ausfällt, während Unreinigkeiten in Lösung bleiben. Kommt dazu noch die Möglichkeit, aus derselben durch Zersetzung mit Salzsäure das Keton wieder abscheiden zu können, so ist es der denkbar einfachste Weg, das Keton sogar direct aus dem Rohdestillat abscheiden zu können. Die Zersetzung wurde auf folgende Weise ausgeführt. Aus 5 g Ketonfraction erhaltene 10 g Hydrazinbenzolsulfosäure-Verbindung wurden mit concentrirter Salzsäure längere Zeit ge-

kocht, wobei klare Lösung eintrat, und dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die ebenfalls klare Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Es blieb ein nach Keton riechender, kaum nennenswerther Rückstand. Man sieht, welche Vortheile dieses Verfahren bei möglicher Gewinnung des Ketons aus der Verbindung bieten würde. Nach der Zersetzung mit Salzsäure scheidet sich kein unlösliches, abzusaugendes Salz ab, die Flüssigkeit kann direct mit Natronlauge versetzt werden, ohne vorher die vorhandene, bei der Zersetzung frei gewordene Hydrazinbenzolsulfosäure zerstören zu müssen, die eben in das wasserlösliche Natriumsalz übergeht. Ich habe auch aus der mit Aether extrahirten Flüssigkeit durch Eindampfen und Ansäuren mit Salzsäure die unzersetzte Verbindung abscheiden können. Es lässt sich also das β-Keton nur aus dem Hydrazid darstellen, da die Sulfosäureverbindung auf Zusatz von Natronlauge sich immer wieder regenerirt, entgegengesetzt dem von Engler und Rosumoff dargestellten α-Methylpyridylketon, das nur aus der Sulfosäureverbindung gewonnen werden kann. Es bleibt also für das β-Keton nur die Möglichkeit der umständlicheren, aber sicheren Abscheidung aus dem Hydrazid.

Es sollen nun einige aus dem reinen Keton dargestellte Körper beschrieben werden. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt und analysirt:

1. die Phenylhydrazinverbindung,
2. die Hydrazinbenzolsulfosäureverbindung,
3. das Quecksilberchloriddoppelsalz,
4. das Acetoxim,
5. das Acetoximhydrochlorat,

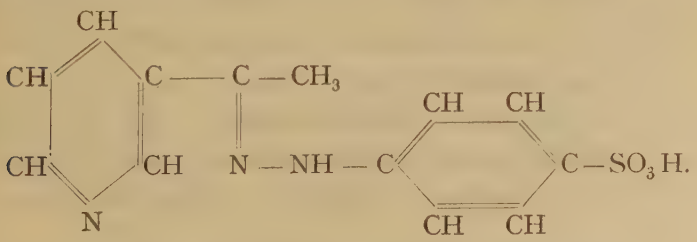
6. das Jodmethylat,
7. das Jodaethylat,
8. das Chlorjodadditionsproduct.

Das Hydrazid

wurde schon weiter oben beschrieben als Ausgangspunkt zur Darstellung des reinen Ketons.

Die Hydrazinbenzolsulfosäureverbindung

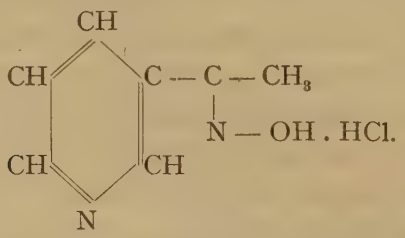
wurde auch schon oben besprochen. Doch soll hier noch einiges nachgetragen werden. Das bei der Bildung gelb-grau ausfallende Product gewinnt beim Reinigen an Aussehen nur wenig; die gelb-grüne Farbe geht in ein reines Gelb über, ohne den Schmelzpunkt irgendwie zu beeinflussen. Die frischausgefällte und die gereinigte Verbindung schmelzen bei 276° (unc.). Charakteristisch für sie ist, was oben schon erwähnt wurde, ihre nahezu völlige Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln. In Folge des Vorherrschens der SO_3H-Gruppe löst sie sich leichter in Alcalien, denn in Säure. Krystallisirt konnte ich dieselbe nicht erhalten. Sie hat die Zusammensetzung



Die salzsaure Hydroxylaminverbindung.

Neben dem Hydrazid ist diese und die nächst folgend zu beschreibende Verbindung die wichtigste, indem sie gleich der Phenylhydrazinreaction die für

Ketone so charakteristische Verbindung darstellen.[1]) Die Oxime, Acetoxime, genannten Verbindungen sind meist feste, leicht flüchtige Körper, die mit Salzsäure wieder rückwärts gespalten werden können. Da das zu verwendende Hydroxylamin als salzsaures Salz vorhanden war, so wurde zuerst das salzsaure Acetoxim erhalten. Versetzt man das reine Keton mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und erwärmt ein wenig, so tritt eine heftige Reaction und Wasserabspaltung ein, die mit dem vollständigen Erstarren der Masse zu einem Krystallbrei endet. Löst man das Ganze in kochendem, absoluten Alcohol, so krystallisirt das Salz in weissen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 197° und der Zusammensetzung



Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. II.

0,221 g Substanz 0,2052 g gaben

0,1095 = CO_2 = 0,3695

0,3975 = H_2O = 0,0999

III. 0,321 g Substanz gaben 0,268 Ag Cl.

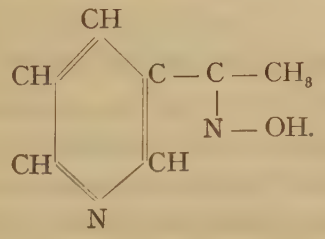
Berechnet für $C_7 H_9 N_2 O Cl$.		Gefunden	
		I.	II.
C	48,83	49,06	49,11
H	5,23	5,51	5,41
III. Cl	20,57	20,65	—

[1]) V. Meyer B. XV. 1324. 2778 u. XVI. 823. 1784 etc.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwerer in kaltem, leichter in kochendem Alcohol, ist unlöslich in Aether, wenig in Ligroin und Benzol. Aus seiner alcoholischen Lösung wird es mit Aether in feinen, weisslichen Nadeln ausgefüllt. Werden dieselben längere Zeit aufbewahrt, so verlieren sie an Aussehen, werden grünlich, ohne an chemischer Reinheit einzubüssen.

Das freie Acetoxim.

Man erhält es aus dem Hydrochlorat, indem man die wässerige Lösung desselben mit Natriumacetat versetzt, in genügender Menge, um die Salzsäure zu binden, und dann mit Aether die Base ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die freie Base als Oel zurück, welches nach einigem Stehen fest wird oder durch Auflösen in Benzol aus demselben krystallisirt erhalten werden kann. Viel einfacher und schöner erhält man das Oxim, indem man, wie oben beschrieben, zuerst das Hydrochlorat darstellt. Setzt man nach dessen Bildung Kali- oder Natronlauge zu, so bleiben Chlorkalium oder Chlornatrium in Lösung und die freie Base scheidet sich in weisslichen Schüppchen aus, um so weisser, je reiner das angewendete Keton war. Abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet kann die Base noch aus Benzol umkrystallisirt werden. Sie schmilzt bei 112°, ohne sich zu zersetzen. Sie hat die Zusammensetzung



Die Analyse ergab:

0,2531 g gaben

CO_2 = 0,5751 H_2O = 0,1359

Berechnet für $C_7 H_8 N_2O$	Gefunden
C 61,76	61,98
H 5,88	5,97

Die Base löst sich schwer in Wasser, leicht in Alcohol und heissem Benzol, kaum in Ligroin und Aether. Es mag hier bemerkt werden, dass bei der Darstellung dieser Base bei der einen wie bei der andern Methode eine schöne rothe Färbung der Lösung auftritt und die farblose Lösung beim Verdunsten an der Luft dieselbe Erscheinung zeigt. Wie weiter oben bemerkt, lassen sich beinahe alle Oxime durch concentrirte Salzsäure rückwärts zersetzen, fast quantitativ. Versetzt man die freie Base mit Salzsäure und erwärmt und gibt nach dem Erkalten überschüssiges Aetznatron zu, so kann das freie Keton mit Aether ausgeschüttelt werden und hinterbleibt beim Verdunsten desselben ziemlich rein. Könnte man aus dem Rohdestillat das Keton als Oxim gut abscheiden und rein gewinnen, was nicht gut möglich ist, da das unreine Oxim beim Umkrystallisiren nicht viel reiner zu gewinnen ist, so wäre das ebenfalls ein weit bequemerer Weg zur Darstellung des reinen Ketons als der aus der Phenylhydrazinverbindung.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz.

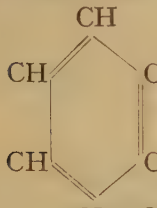
Diese für das Keton sehr charakteristische Verbindung wird wie folgt erhalten: Fügt man zum reinen Keton eine alkoholische Lösung von Sublimat oder zur Lösung des Ketons in wenig Alkohol eine wässerige

Quecksilberchloridlösung, so fällt das Doppelsalz als weisses, fein krystallinisches Pulver aus. Saugt man dasselbe gleich ab und löst es in sublimat-haltigem, kochendem Wasser auf, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in blendend weissen, feinen Nädelchen aus. Bei längerem Aufbewahren wird es unansehnlich, gelblich, ohne irgendwie Zersetzung zu erleiden. Die Quecksilber- und Chlorbestimmung ergaben:

0,3125 g Substanz gaben = 0,1841 Hg S

0,2831 g „ „ = 0,2065 Ag Cl.

Berechnet für $C_5 H_4 N\beta - CO - CH_3 . Hg Cl_2$



		Gefunden:
Hg	51,02	50,81
Cl	18,11	18,05

Beim Umkrystallisiren des Salzes ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit etwas Sublimat enthält, da sonst das beständige Doppelsalz weniger rein und schön auskrystallisirt. Es löst sich nur in Wasser, nicht in Alcokol und Aether und schmilzt bei 158°. Aus demselben kann durch Behandeln mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Verjagen desselben das Keton wieder isolirt werden.

Das Jodmethylat.

Das Keton wird mit überschüssigem Jodmethyl in methylalcoholischer Lösung etwas erwärmt, worauf sich beim Erkalten nach Verjagung des überschüssigen Jodmethyls das Methylat in gelben feinen Nadeln, zu Büscheln gruppirt, ausschied. Noch einmal umkrystallisirt, aus

Methylalcohol, sind es schön gelbe Nädelchen, die bei 156° schmelzen. Es hat sich, wie zu erwarten war, ein Molekül Jodmethyl am Stickstoffatom angelagert. Die Analyse ergab bei der Jodbestimmung:

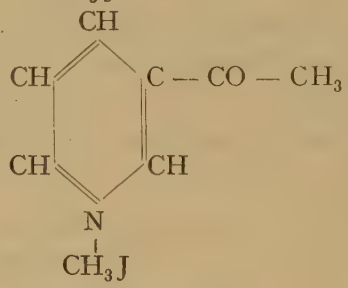
0,2132 g Substanz gaben 0,191 g Ag J.

Berechnet auf $C_5 H_4 N - CO - CH_3$

$CH_3 J$

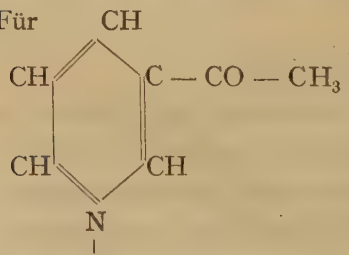
Jod: 48,28 %

Gefunden: 48,41 %.



Das Jodaethylat.

Man erhitzt das Keton mit überschüssigem Jodaethyl und etwas Aethylalcohol in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad ungefähr eine halbe Stunde. Hierauf wird der Rohrinhalt in ein Becherglas gebracht und das überschüssige Jodaethyl verjagt, worauf sich zunächst noch keine Krystalle abschieden. Nach einiger Zeit jedoch fielen auf Zusatz wenig absoluten Alcohols direct gelbe Krystalle aus, die, aus Alcohol umkrystallisirt, bei 102° schmelzen. Die Jodbestimmung ergab:

Für  $= C_9 H_{12} NOJ$

0,312 g Substanz ergaben Ag J = 0,2656 g.

	berechnet:	Gefunden:
Jod:	45,84	46,01

Das Chlorjodadditionsproduct.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Ketons mit frisch bereitetem Chlorjod, durch Einleiten von Chlor in im Wasser suspendirtes Jod erhalten, so fällt ein gelbes, krystallinisch-körniges Pulver aus, welches, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen, mittelst Pressen zwischen Filtrirpapier soweit trocken erhalten werden konnte, um seinen Schmelzpunkt zu bestimmen; es schmilzt bei 45—46° unter Zersetzung. Ueber Schwefelsäure oder Chlorcalcium zum Zweck der Analyse getrocknet, zersetzt es sich zu einer schmierigen, stark nach Chlor und Jod riechenden Masse. Beim Umkrystallisiren tritt ebenfalls Zersetzung ein.

Verarbeitung der über 260°—300° und 340° übergehenden Fractionen.

Wie oben bei der Fractionirung des Rohdestillats beschrieben wurde, ging über 260°, nachdem alles Keton überdestillirt, noch eine ziemliche Menge höher siedender Antheile des Rohdestillats über, und zwar wurde immer von 260°—300° und noch bis 340° aufgefangen. So hatte ich von beiden Fractionen etwa 30 g eines dicken, dunkeln, nicht unangenehm riechenden Oels, dessen Untersuchung auf eventuell schon bekannte oder noch nicht bekannte Verbindungen wünschenswerth schien. Mit Phenylhydrazin und der Hydrazinbenzolsulfosäure war aus den beiden Fractionen nichts mehr zu isoliren; es war also jedenfalls kein zweiter Körper ketonartigen Charakters entstanden; besonders mit der Hydrazinbenzolsulfosäure hätten sich gewiss etwa vorhandene, wenn auch geringe Mengen nachweisen lassen. Da

nun Dr. Fritz Blau[1]) durch Destillation von picolinsaurem Kupfer das α-Dipyridyl erhielt, so lag der Gedanke nahe, dass sich bei der Ketondestillation aus Kalknicotinat und Kalkacetat ein Theil des Nicotinats der Umsetzung mit dem essigsauren Salz entzogen und der Blau'schen Reaction analog das β-Dipyridyl gebildet habe. Das α-Dipyridyl schmilzt bei 69,5° und siedet bei 272—273°. Da nun das von Engler und Rosumoff dargestellte α-Metylpyridylketon bei 188°, das β-Keton bei 220° siedet, so konnte man annehmen, dass auch das β-Dipyridyl ca. 30° höher siede als das α-Product: das β-Dipyridyl müsste demnach bei ungefähr 300° bis 305° übergehen. Ich unterwarf daher, da Blau sein α-Dipyridyl mit Wasserdampf übertrieb, die beiden Fractionen gemischt der Destillation mit Wasserdampf. Er destillirte so lange, als das Destillat mit Eisensulfat noch die für das α-Dipyridyl in besonderm Masse charakteristische Dunkelrothfärbung gab. Da nun diese Reaction, wenn auch in viel geringerm Masse allen Pyridinderivaten nahezu eigen, hauptsächlich diejenigen zeigen, die in der α-Stellung substituirt sind, war dies leider kein Anhaltspunkt für mich. Zudem bekam ich mit meinem Destillat die Rothfärbung. Ich destillirte nun solange über, als der Dampf noch viel Oeltröpfchen mit überriss. Das Destillat, die öligwässerige Flüssigkeit, wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdestillation des Aethers aus der über Kaliumcarbonat getrockneten Ausschüttelung, der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Leider war keine Constanz des Quecksilberfadens zu bemerken; auch bei 300°, wo man das β-Dipyridyl vermuthete, war keine Con-

[1]) M. X. Bd. 6. Heft.

stanz zu beobachten. Das Product der Fractionirung wurde nun in Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Aetznatron wieder ausgeschieden und die von den wenig sich abscheidenden harzigen Producten abgegossene Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der Aetherausschüttelung wurde wieder mit Wasserdampf destillirt; die übergerissenen Oeltröpfchen waren kaum heller gelb als das erste Mal. Nachdem fast alles übergegangen, wurde das Destillat wieder mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand des Aetherauszugs wieder fractionirt. Der Quecksilberfaden stieg, als die Flüssigkeit ins Sieden kam, beinahe direct auf 260° und stieg ohne irgend welche Constanz bis 340°. Es lässt also demnach aus den höheren Fractionen nichts Einheitliches sich isoliren, es scheinen lauter Zersetzungsproducte zu sein, an deren Trennung kaum zu denken ist. Durch Ueberführung in Salze wird auch nichts erreicht, da in der Beziehung die Pyridinderivate, und solche hat man jedenfalls vor sich, sich beinahe so ziemlich gleich verhalten. Ich gab desshalb die Versuche auf.

Versuch mit der Friedel-Crafft'schen Synthese.[1])

Schon vor der Destillation der Kalksalze wurde versucht, das Keton auf dem Wege der oben genannten Synthese zu bekommen. Obwohl man sich von vornherein wenig Hoffnung machte, etwas zu erreichen, so lohnte doch der Versuch, die Vermuthung zu bestätigen. Hauptsächlich ist es der durch das tertiäre Stickstoff-

[1]) Ann. chim. (6) 1.507.

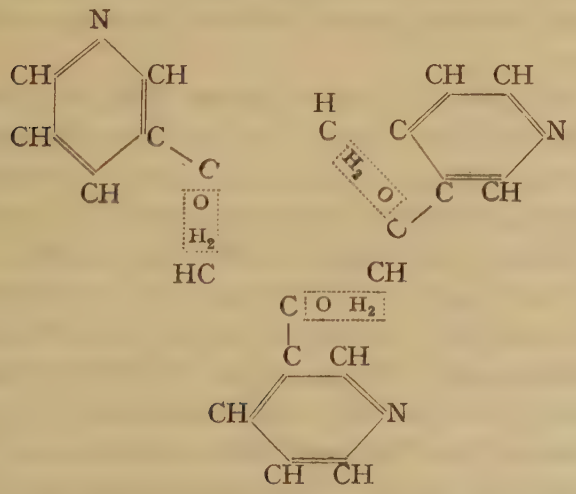
atom hervorgerufene basische Charakter des Pyridins was den Erfolg in Frage stellte. Es wäre ein Chloraluminium-Additionsproduct denkbar, oder die Möglichkeit der Anlagerung des Acetylchlorids an den Stickstoff. Man müsste eigentlich das Stickstoffatom von vornherein belegen; aber die Salze und Additionsproducte alle können mit Ausnahme des schwefelsauren, salz- oder salpetersauren Salzes kaum in Frage kommen: die bei der Reaction entstehende Salzsäure würde die ersteren jedenfalls zerstören und sich am Stickstoff anlagern und die drei genannten Salze sind nicht trocken genug zu erhalten für diese Reaction.

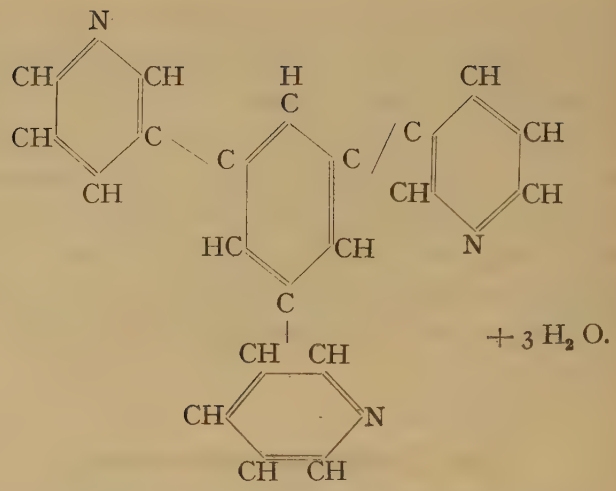
So versuchte ich nun ohne Belegung des Stickstoffatoms die Reaction. Ich stellte mir dazu durch tagelanges Stehen über ausgeglühtem Kaliumcarbonat aus käuflichem Pyridin ein wasserfreies Pyridin dar, aus dem durch Fractioniren solches ganz rein vom Siedepunkt 117° erhalten wurde. Nebenbei wurde vollständig wasserfreier Schwefelkohlenstoff dargestellt. In denselben brachte ich zuerst das Aluminiumchlorid, hierauf das Pyridin und dann in kleinen Portionen Acetylchlorid, und zwar soviel als Chloraluminium angewandt wurde, so jedoch, dass Pyridin im Ueberschuss vorhanden war. Schon bei Zugabe des Pyridins zum Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid trat in ziemlich grosser Menge Salzsäuregas auf, deren Entwickelung sehr heftig wurde auf Zugabe des Acetylchlorids. Aus der dunkelbraun gefärbten Masse wurde nach Aufhören der Salzsäureentwickelung der Schwefelkohlenstoff im Wasserbad abdestillirt und der Rückstand in überschüssige Aetznatronlösung gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand lieferte

beim Fractioniren nichts als beinahe reines Pyridin; im Kölbchen blieb nur sehr wenig Rückstand, der dem Aetherauszug scheint es die Färbung ertheilt hatte. Es lagen also jedenfalls nichts anderes als Additionsproducte vor, die beim Behandeln mit Natronlauge Pyridin regeneriren. Es wird auch kaum gelingen, mittelst der Friedel-Crafft'schen Synthese beim Pyridin etwas zu erreichen, hatte doch auch die Behandlung mit Phosgen nur zu Additionsproducten geführt.

Der Condensationsversuch.

Analog der Eigenschaften anderer Ketone, z. B. des Acetophenons, Condensationsproducte zu liefern, versuchte ich aus meinem β-Methylpyridylketon entsprechend dem Triphenylbenzol aus Acetophenon ein Tripyridylbenzol zu erhalten.





Der Versuch mit Phosphorsäureanhydrid, das Keton zu condensiren, gelang nicht. Es trat allerdings Reaction ein, die aber zur völligen Zerstörung führte: aus dem Reactionsproduct war nichts mehr zu isoliren. Es gab an Wasser Phosphorsäure, an säurehaltigen Alcohol gar nichts ab, der Rückstand war eine verkohlte Masse.

Einen zweiten Versuch machte ich in der häufiger gewählten Weise, indem ich in das Keton vollständig trockene, gasförmige Salzsäure einleitete. Es erwärmte sich anfangs ziemlich bedeutend, indem sich jedenfalls das salzsaure Salz bildet, welches auch ausfällt, wenn man kurz nach der Einleitung das reactionswarme Keton erkalten lässt und auf weitere Behandlung mit Salzsäuregas sich nicht mehr löst. Unterbricht man die Einleitung nicht, so tritt keine Abscheidung des Hydrochlorats auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkel und wird bei längerem Stehen in verschlossenem Gefäss, indem man alle zwei bis drei Tage wieder Salzsäuregas ein-

leitet bis zur Sättigung, auch dicklicher. Da nun das Tripyridylbenzol jedenfalls fest ist, so müsste eine Bildung desselben leicht bemerkbar sein. Es ist aber bis jetzt, trotzdem das Keton, alle zwei bis drei Tage mit Salzsäure gesättigt, seit nahezu zwei Monaten im verschlossenen Gefäss der condensirenden Wirkung des Salzsäuregases ausgesetzt ist, keine, auch nicht die geringste Bildung eines Reactionsproductes zu bemerken. Es ist demnach ziemlich wahrscheinlich, dass das β-Methylpyridylketon kein Condensationsproduct der Triphenylbenzolbildung aus Acetophenon entsprechend liefert.